

## Reaktionsmechanismen in der heterogenen Katalyse; C-H-Bindungsaktivierung als Fallstudie

Von Wilhelm F. Maier\*

Heterogene Katalyse ist auf dem Weg von der empirischen Kunst zur Wissenschaft. Unbegrenzt scheinen die kontinuierlich verbesserten Methoden, die in den Material- und Oberflächenwissenschaften zur Analyse von Feststoffen und Oberflächen eingesetzt werden. Die zunehmende Verfügbarkeit von elektronenmikroskopischen Untersuchungsmethoden mit atomarer Auflösung sowie der Synchrotron-Strahlung ermöglicht die detaillierte Charakterisierung von Katalysatorteilchen, Oberflächenstrukturen, Oberflächenumwandlungen und Oberflächenzwischenstufen. Die Oberflächenstrukturempfindlichkeit heterogener Reaktionen kann ebenso bestimmt werden wie die thermodynamischen und kinetischen Daten katalytischer Reaktionen. Isotopenaustauschreaktionen und Markierungsexperimente liefern Informationen über die Wechselwirkung zwischen Reaktant und Katalysator. Was haben wir bisher über den Mechanismus heterogen katalysierter Reaktionen gelernt? In diesem Beitrag wird versucht, Fortschritte und Probleme bei mechanistischen Studien der C-H-Bindungsbildung und -aktivierung in Gegenwart von Wasserstoff als Beispiele für den gegenwärtigen Stand des Wissens über Reaktionsmechanismen in der heterogenen Katalyse zusammenzufassen.

### 1. Einleitung

Die Aktivierung und die Bildung von C-H-Bindungen auf Oberflächen sind grundlegende Prozesse bei heterogen katalysierten Reaktionen. Die C-H-Bindungsaktivierung wird hauptsächlich mit der Funktionalisierung und Umwandlung von Kohlenwasserstoffen assoziiert, ihre Rückreaktion, die C-H-Bindungsbildung, ist der zentrale Schritt in Hydrierungen und Hydrogenolysen. Obwohl C-H-Bindungsbildung und -aktivierung durch mikroskopische Reversibilität verbunden sind, werden sie traditionell in der Literatur als getrennte Prozesse behandelt. Die astronomische Zahl von Veröffentlichungen auf diesen Gebieten

macht umfassende Übersichten unmöglich. Dennoch gibt es hilfreiche Sekundärliteratur für den Chemiker<sup>[1–3]</sup>.

### 2. Allgemeines

Heterogen katalysierte Reaktionen mit Wasserstoff sind Oberflächenreaktionen mit drei prinzipiellen Reaktionspartnern, dem organischen Molekül, dem Wasserstoff und der Katalysatoroberfläche. Während bekannt ist, wie die Struktur des organischen Moleküls und die Reaktionsbedingungen<sup>[4]</sup> die katalytische Reaktion beeinflussen, dominiert empirisches Wissen die Katalysatorherstellung und -entwicklung<sup>[5]</sup>. So enthalten die nach geheimgehaltenen, empirischen Rezepten hergestellten Prozeßkatalysatoren oft viele Zusatzstoffe mit unbekannter Funktion. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß alle Zusatzstoffe direkt am

[\*] Prof. Dr. W. F. Maier  
Fachbereich 8 Chemie der Universität/Gesamthochschule  
Schützenbahn 70, D-4300 Essen 1

katalytischen Prozeß beteiligt sind, da die katalytische Reaktion selbst meist eine einfache chemische Umsetzung ist. Wahrscheinlicher ist, daß Zusatzstoffe und Katalysatorvorbehandlung den Katalysator chemisch oder morphologisch so verändern, daß eine maximale Konzentration stabiler aktiver Zentren erreicht wird<sup>[6]</sup>. Ein besseres Verständnis der Wirkung dieser Zusatzstoffe auf die Oberflächen- und Gesamtstruktur des Katalysators sollte uns einer molekularen Charakterisierung der Struktur aktiver Zentren näherbringen. Solch ein molekulares Verständnis des Katalysators und der daran ablaufenden Reaktionen ist Voraussetzung für eine erfolgreiche Verwissenschaftlichung der heterogenen Katalyse.

Die Hoffnung, durch die Synthese von Organometallverbindungen, die sich analog den aktiven Zentren eines Katalysators verhalten, dieses molekulare Verständnis zu erreichen, hat sich bis heute nicht erfüllt. Bekannte Beispiele homogener Katalysatoren sind der Wilkinson-Katalysator und analoge Verbindungen für die Olefin-Hydrierung. Deuterierungen von Olefinen in Gegenwart von Wilkinson-Katalysatoren unterscheiden sich aber deutlich von denen an heterogenen Katalysatoren. Während Wilkinson-Katalysatoren dideutierte Alkane liefern<sup>[7]</sup>, erhält man mit heterogenen Metallkatalysatoren eine Mischung deuterierter Isomere<sup>[2]</sup>. Trotz der inzwischen großen Vielfalt in Struktur und Anwendung dieser homogenen Katalysatoren gibt es bisher keine Anzeichen dafür, daß sie einen besonderen Einfluß auf das Verständnis heterogen katalysierter Hydrierungen haben<sup>[8]</sup>. Ähnliches gilt für die homogene C-H-Bindungsaktivierung von Alkanen<sup>[9]</sup>, bei der trotz großer Fortschritte und beträchtlichen theoretischen Verständnisses<sup>[10]</sup> kein Hinweis auf eine Analogie zwischen der homogen und der heterogen katalysierten Bindungsaktivierung erkennbar ist. Bei all dem hat sich die Organometallchemie zu einem autonomen und wichtigen Gebiet der chemischen Forschung entwickelt, das neue Forschungsrichtungen auch in die heterogene Katalyse getragen hat, z. B. die Heterogenisierung homogener Katalysatoren.

Nun kann man die bisher fehlende Analogie zwischen heterogener und homogener Katalyse der überwiegend mononuclearen Natur der in der Organometallchemie untersuchten Verbindungen zuschreiben, die in krassem Widerspruch zu den relativ großen Metallteilchen in der heterogenen Katalyse steht. In der Tat zeichnet sich eine mögliche Überlappung von homogener und heterogener Katalyse im Bereich der Metallclusterchemie ab. Schmid et al. beobachteten nicht nur die bevorzugte Bildung von sphärischen Metallclustern aus 13 und 55 Atomen, sondern sie erhielten auch überzeugende Hinweise auf die Bildung von Superclustern durch Zusammenlagerung der 13er-Cluster (Abb. 1b) zu übergeordneten Strukturen<sup>[11]</sup>. Solche Supercluster aus Pd-Atomen scheinen auch in heterogenen Pd-Trägerkatalysatoren vorzuliegen<sup>[6]</sup>. Man erkennt aus den Aufnahmen der Pd-Supercluster in Katalysatoren (Abb. 1a) ein Ordnungsprinzip, wie es in den Schmid'schen Clustern beobachtet wurde. Die Abstände der erkennbaren Ebenen betragen ca. 50 Å, was auf einen Teilchendurchmesser von etwa 60 Å hindeutet. Ähnliche Supercluster wurden von uns auf so unterschiedlichen Trägern wie SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet und dürften daher kein spezifisches, sondern ein generelles Phänomen sein.

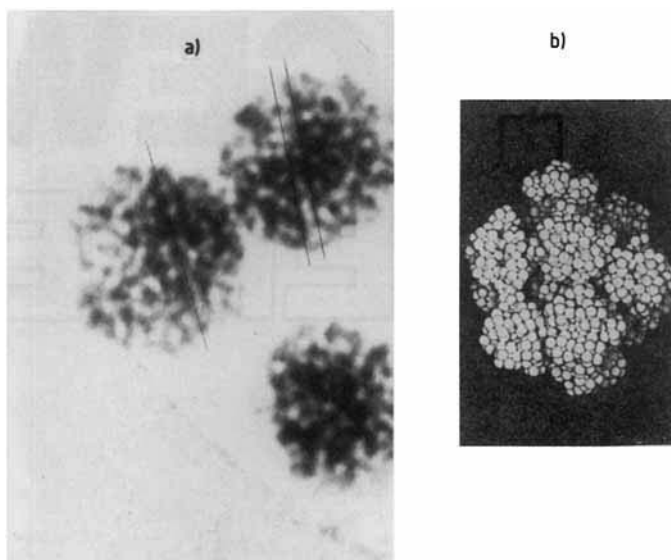


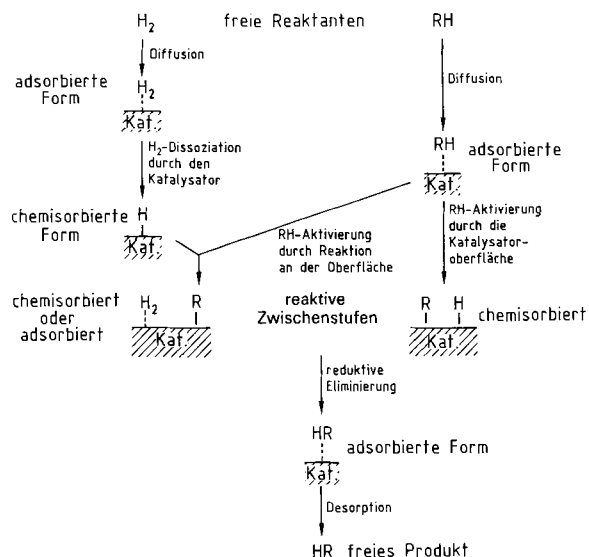
Abb. 1. a) Transmissionselektronenmikroskopische (TEM-) Aufnahme von Pd-Superclustern eines Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators (Vergrößerung aus Abb. 1B in [6]). b) Postulierte Supercluster aus der homogenen Clusterchemie [11a]. Erkennbare Orientierung in a) ist durch Linien markiert.

Aufgrund dieser Analogien bestehen begründete Hoffnungen, daß die Metallclusterchemie die Versprechungen der Organometallchemie gegenüber der heterogenen Katalyse doch noch einzulösen vermag. Für den Augenblick muß man jedoch wohl akzeptieren, daß die Organometallchemie bisher nicht in der Lage war, bedeutende Beiträge zum Verständnis der klassischen heterogenen Katalyse zu liefern.

### 3. Reaktionsbedingungen – thermodynamische und kinetische Aspekte

Für das Verständnis heterogen katalysierter Reaktionen muß auf klassische mechanistische Studien der heterogenen Katalyse zurückgegriffen werden, bei denen das Interesse gewöhnlich thermodynamischen und kinetischen Daten sowie der Untersuchung von Austauschreaktionen mit Isotopen galt. Trotz intensiver Forschungsaktivität in den letzten Jahrzehnten kann man die katalytischen Reaktionen immer noch nicht präzise beschreiben, da gerade bei heterogen katalysierten Reaktionen die mechanistische Aussagekraft der Untersuchung sehr stark von den gewählten Reaktionsbedingungen abhängen kann.

Schema 1 zeigt eine vereinfachte Zusammenstellung der Teilschritte der C-H-Bindungsaktivierung mit heterogenen Katalysatoren. Jeder dieser Teilschritte läßt sich durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt machen. Dieser starke Einfluß der Reaktionsbedingungen mag dazu beitragen, daß die relativ leicht zu messenden Aktivierungsenergien bisher nur selten Aufschluß über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt geben konnten. Aktivierungsenergien < 3 kcal mol<sup>-1</sup> weisen auf diffusionskontrollierte Reaktionen oder auf Wasserstoff-Aktivierung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin – beides Bedingungen, die zur Untersuchung des Mechanismus der katalytischen Reaktion ungeeignet sind. Hierfür muß man Bedingungen wählen, die den Kohlenwasserstoff am geschwindigkeits-



Schema 1. Zusammenfassung der Einzelschritte in heterogen katalysierten Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit Wasserstoff.

bestimmenden Schritt beteiligen, was oft durch höhere Aktivierungsbarrieren ( $> 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) sowie erste und nullte Reaktionsordnung bezüglich des Kohlenwasserstoffs bzw. des Wasserstoffs zum Ausdruck kommt.

Solche Reaktionsbedingungen garantieren eine minimale Verweilzeit des Reaktanten auf der Katalysatoroberfläche, was den Einfluß sekundärer Oberflächenprozesse auf die Reaktionsdaten verringert. Geeignete Reaktionsbedingungen lassen sich sehr leicht in Gasphasen-Strömungsreaktoren durch hohen Wasserstoff- und geringen Kohlenwasserstoffpartialdruck einstellen. Wie wichtig die Wahl der Reaktionsbedingungen ist, zeigt neben der Änderung der Aktivierungsparameter die Änderung der Isotopenverteilung beim Übergang vom diffusions- zum reaktionskontrollierten Ablauf<sup>[12]</sup>.

Aktivierungsenergien  $> 3 \text{ kcal mol}^{-1}$  zusammen mit positiver bzw. nullter Reaktionsordnung bezüglich des Reaktanten und des Wasserstoffs weisen auf die oxidative Addition (Chemisorption oder Adsorption des Kohlenwasserstoffs) bzw. die reduktive Eliminierung des Produkts als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin. Daten aus detaillierten H/D-Austauschexperimenten mit 2,2-Dimethylpentan stützen die oxidative Addition als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt<sup>[13]</sup>. Hohe Aktivierungsbarrieren allein garantieren jedoch noch nicht, daß der gewünschte Schritt geschwindigkeitsbestimmend wird. Reaktionen erster Ordnung bezüglich des Wasserstoffs können, wenn die Aktivierungsbarrieren ähnlich den Kondensationsenthalpien des Reaktanten, des Lösungsmittels oder des Wassers (gewöhnlich zwischen 6 und 15  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) sind, auch durch Desorption von an der Oberfläche „kondensierten“ Molekülen hervorgerufen werden<sup>[14]</sup>. Nach einem solchen Modell wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Chemisorption von Wasserstoff an freien Oberflächenstellen, deren Konzentration von der begrenzten Desorption adsorbierten Materials (monomolekularer Schichten von Wasser, Lösungsmittel oder Reaktanten) abhängig ist, bestimmt<sup>[14]</sup>.

Zusätzlich zu diesen Interpretationsproblemen gibt es weitere Schwierigkeiten, weil kinetische Untersuchungen,

besonders von Olefin-Hydrierungen, häufig durch immer noch ungeklärte Katalysatorvergiftungseffekte verfälscht sind<sup>[15]</sup> und die tatsächliche Reaktionstemperatur ungenau bekannt und schlecht zu steuern ist, da die Temperatur am katalytisch aktiven Zentrum die durchschnittliche Reaktortemperatur um mehrere hundert Grad Celsius überschreiten kann<sup>[16]</sup>.

Die H/D-Austauschreaktivität von Alkanen, die aufgrund ihrer Struktur in der Lage sind, Olefin- oder Allylzwischenstufen zu bilden (wie lineare oder cyclische Kohlenwasserstoffe), ist umgekehrt proportional zu ihrem Dampfdruck<sup>[17]</sup>. Dies deutet auf eine Abhängigkeit der C-H-Bindungsaktivierung von der Oberflächenkonzentration an adsorbiertem Kohlenwasserstoff hin, eine Annahme, die durch die Befunde über die Dampfdruckabhängigkeit der Adsorption von Alkanen und Alkenen an Rh-Mohr (unporös) unter Reaktionsbedingungen gestützt wird<sup>[13]</sup>. Da Adsorption ein rein physikalischer Prozeß ist, folgt dieser katalytische H/D-Austausch dem Langmuir-Hinshelwood-Formalismus mit physisorbierten und nicht chemisorbierten Reaktionspartnern.

## 4. Welche Katalysatoreigenschaften sind für die Katalyse wichtig?

### 4.1. Oberflächenwechselwirkung

Es ist bekannt, daß das Katalysatormetall die Aktivität und auch die Selektivität<sup>[2]</sup> von Hydrierungen und C-H-Bindungsaktivierungen beeinflusst. Die genaue Funktion des Katalysatormetalls in diesen Reaktionen ist jedoch nach wie vor unklar. Hydrierungen, Dehydrierungen und H/D-Austauschreaktionen werden z.B. auch mit Spillover-Wasserstoff (dissoziiertem Wasserstoff, der vom Katalysatormetallteilchen zum Trägermaterial gewandert ist)<sup>[18]</sup> beobachtet. Dies weist darauf hin, daß die Metallteilchen an den eigentlichen Reaktionen nicht beteiligt sind, so daß sich die Frage nach der Funktion der Metallteilchen in der katalytischen Reaktion stellt.

### 4.2. Oberflächenverkokung

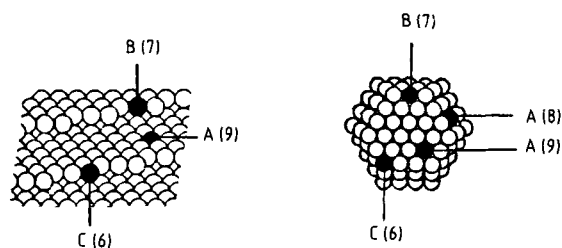
Bevor wir uns der Metalloberfläche selbst zuwenden können, müssen wir uns mit der Oberflächenverkokung (= Bildung stabiler Oberflächen-Kohlenstoff-Bindungen als Mono- oder Multilagene beliebiger Struktur) beschäftigen. Katalytische Reaktionen werden häufig von der Bildung von Verkokungsschichten, die den Katalysator durch Blockierung der freien Oberfläche in unterschiedlichem Maße deaktivieren, begleitet. Es konnte lange nicht geklärt werden, ob katalytische Reaktionen auf der freien Metalloberfläche oder auf der sich schnell bildenden Verkokungsschicht stattfinden. 1950 folgte Beek<sup>[19]</sup>, daß Oberflächenablagerungen nichts mit der Reaktion zu tun haben. Es konnte auch gezeigt werden, daß Verkokungsschichten Hydrierungen nicht katalysieren<sup>[20]</sup>. Daß katalytische Reaktionen nicht auf die anfängliche Verkokung ansprechen, entspricht auch der praktischen Erfahrung, da Aktivität und Selektivität von Prozeßkatalysatoren häufig nicht von dieser unvermeidbaren Verkokung beeinflusst werden.

Cyclohexen und auch Ethylen werden aber trotz des sofortigen Aufbaus einer monomolekularen Verkokungsschicht, die so dicht und geschlossen ist, daß ein direkter Kontakt der Reaktanten mit der Platinoberfläche ausgeschlossen wurde, hydriert<sup>[21, 22]</sup>. Es wurde daher vorgeschlagen, daß die Reaktion auf der Oberseite der Verkokungsschicht stattfindet und die Verkokung damit Teil der katalytisch aktiven Zentren ist. Im Fall der Ethylen-Hydrierung konnte gezeigt werden, daß sich die Verkokungsschicht überwiegend aus Alkylidinen zusammensetzt, die daraufhin als Überträger katalytischer Aktivität postuliert wurden<sup>[21]</sup>. Diese Ansicht wurde durch Untersuchungen an Palladiumkatalysatoren widerlegt, die zeigten, daß sich weder die Bildung noch der Abbau von Alkylidinliganden auf die katalytische Reaktion auswirken. Oberflächenverkokungen wie die Alkylidinbildung wurden daher als unbeteiligte Nebenreaktionen des katalytischen Prozesses bezeichnet<sup>[23]</sup>. Ähnlich unbeeinflusst vom Aufbau der Verkokungsschicht ist die Aktivität und Selektivität bei H/D-Austauschreaktionen von Alkanen an Rh-Mohr<sup>[24]</sup>.

Da die verkokte Oberfläche also weder Teil der aktiven Zentren auf dem Katalysator zu sein scheint noch die katalytische Reaktion beeinflusst, folgt, daß die katalytische Reaktion nicht zwischen einer freien und einer leicht verkokten Metalloberfläche unterscheidet<sup>[13]</sup>. Unumstritten bleibt daher nur die Desaktivierung des Katalysators durch stärkere Verkokung (Blockierung aktiver Zentren).

### 4.3. Oberflächenstruktur

Es gibt nur wenige prinzipiell verschiedene Atome in den Kristalloberflächen von kubisch-flächenzentrierten Materialien: Terrassenatome auf Flächen mit (111)- oder (100)-Orientierung (charakterisiert durch neun bzw. acht nächste Nachbaratome); alle Oberflächen mit höheren Miller-Indices enthalten zusätzlich Stufen- und/oder Eckenatome (charakterisiert durch sieben bzw. sechs Nachbaratome). Die gleichen Oberflächenatomtypen findet man auch auf Metallteilchen (Schema 2). Ein prinzipieller Unterschied zwischen Kanten- und Eckenatomen auf Oberflächen und solchen auf Metallteilchen ist die von der Teilchengröße abhängige Oberflächenkrümmung, die sich nicht nur auf die elektronische Struktur auswirkt, sondern auch zu unterschiedlichen sterischen Anforderungen an die auf der Oberfläche gebundenen Reaktanten führt.



Schema 2. Atomtypen auf Einkristall- (links) und Teilchenoberflächen (rechts) von kubisch-flächenzentrierten Metallen. In Klammern ist jeweils die Anzahl nächster Nachbaratome angegeben. A = auf (111)- oder (100)-Flächen; B = an Stufen; C = an Ecken.

Es ist naheliegend anzunehmen, daß Oberflächenreaktionen an den unterschiedlichen Oberflächenatomen unterschiedlich ablaufen. Die Beeinflussbarkeit einer katalyti-

schen Reaktion durch die Oberflächenstruktur der Metallteilchen auf dem Katalysator läßt vermuten, daß der ideale Katalysator eher ein Material mit der richtigen Oberflächenstruktur sein sollte als eine empirische Mischung von Metall, Träger und Zusatzstoffen.

#### 4.3.1. Analyse

Während definierte Oberflächen in der Oberflächenwissenschaft routinemäßig durch fachgerechtes Zerschneiden von Einkristallen hergestellt werden, ist ihre Verwendung in der industriellen Katalyse aus Kosten- und praktischen Gründen unrealistisch. So haben z. B. Prozeßkatalysatoren freie Metalloberflächen von mehreren  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , während Einkristalloberflächen gewöhnlich nur wenige  $\text{cm}^2$  groß sind und ihre Verwendung außerhalb einer Vakuumkammer durch Verunreinigungen und Umlagerungen in der obersten Atomschicht stark beeinträchtigt wird. Die direkte Übertragung des Wissens aus Untersuchungen an definierten Oberflächen auf die praktische Katalyse wird durch die für Einkristallstudien nötigen extremen Reaktionsbedingungen, die sich gewöhnlich stark von denen in der Praxis unterscheiden, erschwert. So kann man zwar die Gesamtoberfläche der Katalysatormetallteilchen durch Adsorptionstechniken bestimmen, doch es fehlt immer noch der Zusammenhang zwischen dieser Zahl und der Konzentration an aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche.

Es wird allgemein angenommen, daß die katalytischen Zwischenstufen sehr instabil sind und nur in sehr geringer Konzentration<sup>[25]</sup> auf der Katalysatoroberfläche auftreten. Eine obere Grenze der stationären Konzentration reaktiver Zwischenstufen von  $10^{-4}$  pro Oberflächenmetallatom kann aus den Daten einer Studie<sup>[13]</sup> abgeschätzt werden. Ob die Konzentration der reaktiven Zwischenstufen durch spezielle, ungewöhnliche Anordnungen der Oberflächenatome oder einfach durch thermodynamische Faktoren mit allen Oberflächenatomen als potentiellen Zentren bestimmt wird, ist nicht geklärt.

Die Untersuchung katalytischer Reaktionen mit Methoden der Oberflächenwissenschaft<sup>[26]</sup> ist auch durch diese niedrige stationäre Konzentration der reaktiven Zwischenstufen, die die Präzision bei der Herstellung definierter Oberflächen um mehrere Größenordnungen unterschreitet, beeinträchtigt (die übliche Genauigkeit im Winkel beim Schneiden von Einkristallen führt zu einer durchschnittlichen Fehlstellenkonzentration von etwa 1% auf Einkristalloberflächen). Auf die Bedeutung solcher Fehlstellen für die Reaktivität der Oberflächen wird vor allem von Poelsema, Lenz et al.<sup>[27]</sup> durch Arbeiten an nahezu defektfreien Oberflächen aufmerksam gemacht. Sie konnten nachweisen, daß die allgemein als strukturunempfindlich angesehene Aktivierung von Wasserstoff auf Pt-Oberflächen an Stufenatomen abläuft und auf Pt-Terrassenoberflächen damit von der Fehlstellenkonzentration abhängig wird. Dieser Nachweis einer starken Strukturempfindlichkeit der Wasserstoff-Aktivierung in Zusammenhang mit der bisher unterschätzten Bedeutung von Fehlstellen in definierten Oberflächen läßt Zweifel an der Aussagekraft aller bisherigen Strukturempfindlichkeitsuntersuchungen von Reaktionen in Wasserstoffatmosphäre aufkommen.

Trotz der Schwierigkeiten gibt es praktische Ansätze die beiden verwandten und doch so entfernten Gebiete – Untersuchungen idealer Oberflächen und Studien an praxisrelevanten Katalysatoren – zu verbinden. So gelingt die Herstellung selektiver Pd-Katalysatoren mit bevorzugter Orientierung durch epitaktische Übersichtung geeigneter Trägermaterialien. Die Elektronenstreubilder in Abbildung 2 zeigen die (111)-Orientierung eines Pd-Films auf einem Saphir-Träger und die (100)-Orientierung eines Pd-Films auf Wolfram-Folie. Solche orientierten Katalysatoren sind wie erwartet bei der Reduktion von Alkinen hoch *cis*- und semi-hydrierselektiv<sup>[28]</sup>.

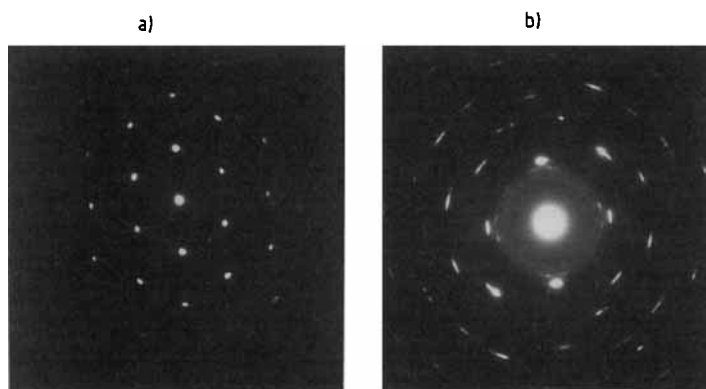


Abb. 2. Elektronenstreubilder von abgelösten, ca. 100 nm dicken, epitaktisch erzeugten Pd-Filmen zeigen a) die bevorzugte (111)-Orientierung von Pd auf Saphir und b) dessen bevorzugte (100)-Orientierung auf W-Folie.

Mit modernen hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopen lassen sich zwar einzelne Metallteilchen auf Trägermaterialien in „echten“ Katalysatoren<sup>[29]</sup> identifizieren und charakterisieren, aber die breite Verteilung von Teilchengrößen und -formen läßt eine detaillierte Gesamtanalyse der Katalysatoroberfläche als undurchführbar erscheinen. Die Tunnelelektronenmikroskopie ermöglicht zwar die atomare Charakterisierung ausgewählter Oberflächenfragmente, aber der Mangel an Erfahrung mit dieser neuen Methode macht Schlußfolgerungen über Zusammenhänge zwischen den erfaßten Strukturen und der heterogenen Katalyse noch unmöglich.

Trotzdem lassen sich durch rein geometrische Überlegungen ein paar hilfreiche Verallgemeinerungen formulieren. So nimmt der Anteil an Flächenatomen mit zunehmender Teilchengröße zu und der an Kanten- und besonders an Eckenatomen ab<sup>[17]</sup>. Die Oberfläche von idealen Teilchen zeigt eine Maximalkonzentration an Kantenatomen bei Teilchen mit einer Dispersion (= Verhältnis von Oberflächenmetallatomen zu Gesamtmetallatomen in %) von 30–60%<sup>[30]</sup>, während die Oberfläche kleiner Metallteilchen von Eckenatomen dominiert wird. Untersuchungen über die Abhängigkeit von Aktivität und Selektivität eines Katalysators von dessen Dispersion sind hilfreich und bislang die einzige Methode, die Informationen über die Oberflächenstrukturabhängigkeit einer Reaktion unter realen Bedingungen liefert. Diese Untersuchungen werden gewöhnlich unter standardisierten Bedingungen mit mehreren, gut charakterisierten Katalysatoren von möglichst unterschiedlicher Dispersion durchgeführt.

Ein weiteres Interpretationsproblem bei solchen Untersuchungen ist die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der

Metallteilchengröße, die sich besonders stark bei sehr kleinen Teilchen bemerkbar macht. Der mit der Größe zunehmende metallische Charakter der Teilchen (elektronischer Effekt) mag die katalytische Reaktion ebenso beeinflussen wie die mit der Veränderung der Teilchengröße einhergehende Änderung der Oberflächenstruktur (sterischer und elektronischer Effekt). Es ist daher noch nicht möglich, bei „echten“ Katalysatoren den Einfluß der Oberflächenstruktur von dem der Teilchengröße zu trennen.

Erschwert werden präzise Interpretationen auch durch bekannte morphologische Veränderungen der Katalysatorteilchen wie Teilchenwanderung, Verschmelzung und Oberflächenrekonstruktion sowie Kristallisationsprozesse. Pd- und Ni-Katalysatoren<sup>[31]</sup> sind aufgrund ihrer Neigung zur  $\beta$ -Hydridphasenbildung besonders anfällig für solche morphologischen Veränderungen, die die zuverlässige Analyse von Teilchengrößen- oder Oberflächenstruktureinflüssen beeinträchtigen. So konnte gezeigt werden, daß die Selektivitätssteigerung durch empirische Katalysatorvorbehandlung bei Rosenmund<sup>[32]</sup>, Lindlar<sup>[28,33]</sup> und anderen Pd-Katalysatoren<sup>[6]</sup> hauptsächlich auf morphologische Veränderungen des Katalysators zurückzuführen ist. Abbildung 3 zeigt, wie die Größe der Pd-Kristallite eines Pd/C-Katalysators vom unbehandelten Zustand über die selektivitätserhöhende Rosenmund-Modifizierung bis zum deaktivierten Zustand zunimmt<sup>[32]</sup>. Desaktivierung scheint in diesem Fall durch Teilchenfusion und den damit verbundenen Verlust an Metalloberfläche verursacht und nicht durch die häufig vermutete Vergiftung.

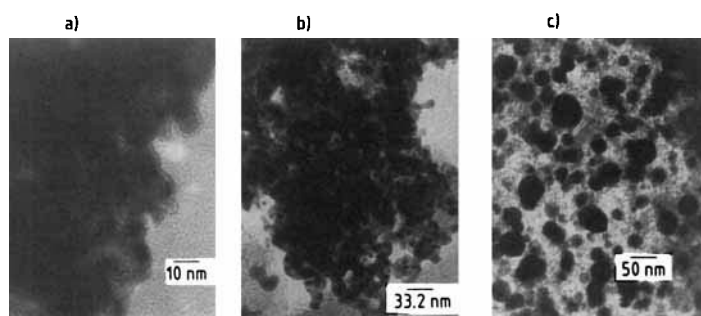


Abb. 3. TEM-Aufnahmen eines Pd/C-Katalysators, die die zunehmende Pd-Teilchengröße dokumentieren. a) Unbehandelter Katalysator, unselektiv. b) Katalysator nach Rosenmund-Vorbehandlung, selektiv. c) Desaktivierter Katalysator.

Die morphologische Instabilität von heterogenen Pd-Katalysatoren, die einer gezielten Synthese orientierter Katalysatoren entgegenwirkt, wurde durch die Verwendung epitaktischer Pd-Film-Katalysatoren auf Wolfram-Folie umgangen (siehe Abb. 2). Die Orientierung dieser Pd-Film-Katalysatoren erhöht sich mit dem Gebrauch, was dem orientierenden Einfluß des Wolfram-Trägermaterials zugeschrieben wurde<sup>[28]</sup>.

#### 4.3.2. Oberflächenstrukturempfindliche Reaktionen

Oberflächenstrukturabhängigkeit katalytischer Reaktionen wird gewöhnlich als Abhängigkeit der Reaktionsge-

schwindigkeit oder der Selektivität von der Dispersion des Katalysators bestimmt. Solche Abhängigkeiten einer Reaktion von der Oberflächenorientierung<sup>[34]</sup> oder der Teilchengröße sind Informationen, die zur rationellen Verbesserung heterogener Katalysatoren eingesetzt werden können<sup>[28]</sup>. Viele solcher strukturempfindlicher Reaktionen sind bekannt<sup>[26]</sup>. Boudart et al. haben C-H-Bindungsbildungen und -aktivierungen als relativ strukturunempfindlich und C-C-, C-O- sowie C-N-Bindungsbildungen und -aktivierungen als strukturempfindlich eingestuft<sup>[35]</sup>. Die diesen Schlußfolgerungen zugrundeliegenden Untersuchungen müssen jedoch mit Vorsicht interpretiert werden, da weder die verwendeten Katalysatoren den gewünschten Dispersionsbereich von 0–100% umfaßten noch dokumentiert wurde, daß die Reaktionen reaktionskontrolliert durchgeführt wurden (siehe Abschnitt 3). Hydrierungen illustrieren wohl am besten die kontroverse Natur dieses jungen Gebiets. Trotz Reaktionen nullter Ordnung bezüglich des Olefins und erster Ordnung bezüglich des Wasserstoffs wurden Abhängigkeiten der Hydriergeschwindigkeit von der Metalldispersion beobachtet<sup>[36,37]</sup>, beispielsweise bei der Propen-Hydrierung an Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren<sup>[36b]</sup>. 1-Butin wird an niedrig dispergierten Pd-Katalysatoren am schnellsten hydriert, während die 1-Buten-Hydrierung von der Katalysatordispersion unabhängig zu sein scheint<sup>[37a]</sup>. Nach Pd-Teilchengrößenanalysen scheint die Zahl der Pd-Stufenatome mit der Isomerisierungsgeschwindigkeit von (+)-Apopinen zu korrelieren<sup>[37b]</sup>. Diese Beobachtungen kontrastieren mit allgemein akzeptierten Ansichten über die Strukturabhängigkeit von Hydrierungen, die z.B. bei der Cyclohexen-Hydrierung über einen begrenzten Dispersionsbereich<sup>[38]</sup> und bei der Ethylen-Hydrierung an Einkristalloberflächen gefunden wurde<sup>[39]</sup>. Die widersprüchlichen Aussagen mögen auf die experimentellen Bedingungen ebenso wie auf die Sonderstellung von Cyclohexen und Ethylen als nicht repräsentativ für die konformativ anspruchsvolleren höheren Alkene zurückzuführen sein. Eine Verallgemeinerung der Abhängigkeit von Hydrierungen von der Katalysatoroberflächenstruktur scheint verfrüht.

Es gibt nur wenige Untersuchungen über die Strukturabhängigkeit von H/D-Austauschreaktionen gesättigter Alkane. Die C-H-Bindungsaktivierung ist bei *n*-Hexan an niedrig dispergierten Rh<sup>[24]</sup> und Pt-Katalysatoren<sup>[17]</sup> am schnellsten und ändert sich bei zunehmender Dispersion (> 10%) kaum mehr. Es wurde daraus zwar geschlossen, daß die C-H-Bindungsaktivierung am schnellsten auf Terrassenoberflächen verläuft, doch kann ein einfacher Teilchengrößeneffekt (Austrittsarbeit) nicht ausgeschlossen werden. Bei Rh-Katalysatoren wurde eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und der Deuteriumverteilung im Produkt von der Katalysatordispersion gefunden<sup>[24]</sup>. H/D-Austauschreaktionen von *n*-Hexan an (111)- und (10 8 7)-orientierten Pt-Oberflächen unterscheiden sich nicht in der Reaktionsgeschwindigkeit oder Isotopenverteilung<sup>[40]</sup>. Es wurde auf Strukturunempfindlichkeit der Austauschreaktion geschlossen<sup>[40]</sup>, obwohl die Daten auch durch die in beiden Orientierungen dominierenden Terrassenatome als Träger der aktiven Zentren und durch die relativ hohe Oberflächendefektkonzentration (siehe Abschnitt 4.3.1) erklärbar sind<sup>[17]</sup>.

## 5. Das Reagens Wasserstoff

Es ist seit langem bekannt, daß Wasserstoff auf der Oberfläche von Elementen der Gruppen 8–10 des Periodensystems dissoziiert vorliegt und sich im Loch zwischen drei benachbarten Oberflächenatomen befindet<sup>[41]</sup>. Wenig ist jedoch über die Natur des Wasserstoffs am katalytisch aktiven Zentrum bekannt. Auch die Reaktivität dieses stabilen Oberflächenwasserstoffs mit organischen Reaktanten relativ zu der von „top-on“- oder verbrückenden Wasserstoffatomen ist noch nicht erforscht.

## 6. Isotopenaustauschreaktionen von Kohlenwasserstoffen

Die Struktur von Alkanen beeinflußt bekanntermaßen die Geschwindigkeit und auch die Selektivität von C-H-Bindungsbildungen und -aktivierungen. Besonders geeignet zur Untersuchung des Mechanismus dieser Reaktionen sind H/D-Austauschreaktionen [Gl. (a)]<sup>[42]</sup>.



In solchen Untersuchungen nimmt man an, daß aus der Anzahl und Verteilung der Deuteriumatome im Produkt auf die Art der Wechselwirkung der aktiven Zentren mit dem Kohlenwasserstoffmolekül geschlossen werden kann. Die Untersuchungen werden bei geringem Umsatz durchgeführt, um sicherzustellen, daß die reagierenden Moleküle nur einmal mit der Katalysatoroberfläche in Kontakt kommen. Großer Deuteriumüberschuß relativ zum Alkan ist hilfreich, um die Verdünnung des Deuteriums durch bereits ausgetauschten Wasserstoff minimal zu halten. Geeignete Reaktionsbedingungen lassen sich am leichtesten in Gasphasen-Strömungsreaktoren einstellen. Die GC-MS-Analyse der Produkte liefert Informationen über Umsatz, Reaktionsgeschwindigkeit und Isotopenverteilung.

Verzweigte Alkane sind weniger reaktiv als lineare und cyclische Alkane<sup>[17]</sup>. Innerhalb einer Klasse korreliert das Ausmaß der Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mit deren Siedepunkten und die Menge der adsorbierten Kohlenwasserstoffe mit deren Dampfdrücken<sup>[13,17]</sup>. Anscheinend wird das Ausmaß der Umsetzung in erster Linie durch die Oberflächenkonzentration des Kohlenwasserstoffs im stationären Zustand bestimmt, während die relative Reaktivität verschiedener Kohlenwasserstoffklassen von der Leichtigkeit der Bildung reaktiver Zwischenstufen abhängt (siehe Schema 4).

Die Deuteriumverteilung im Kohlenwasserstoff nach erfolgter Austauschreaktion wird direkt aus dem korrigierten Massenspektrum der Produkte erhalten. Abbildung 4 zeigt eine Auswahl charakteristischer, reproduzierbarer Deuteriumverteilungen. Diese für Katalysator oder Kohlenwasserstofftyp charakteristischen Verteilungen wurden herangezogen, um den Zusammenhang zwischen der Isotopenverteilung und der Art der Oberflächenbindungen der reaktiven Zwischenstufen zu untersuchen.

### 6.1. Mono- und Perdeuterierungsmaxima

H/D-Austauschreaktionen unverzweigter Alkane an Übergangsmetallen der Gruppen 8–10 führen zu einer Iso-

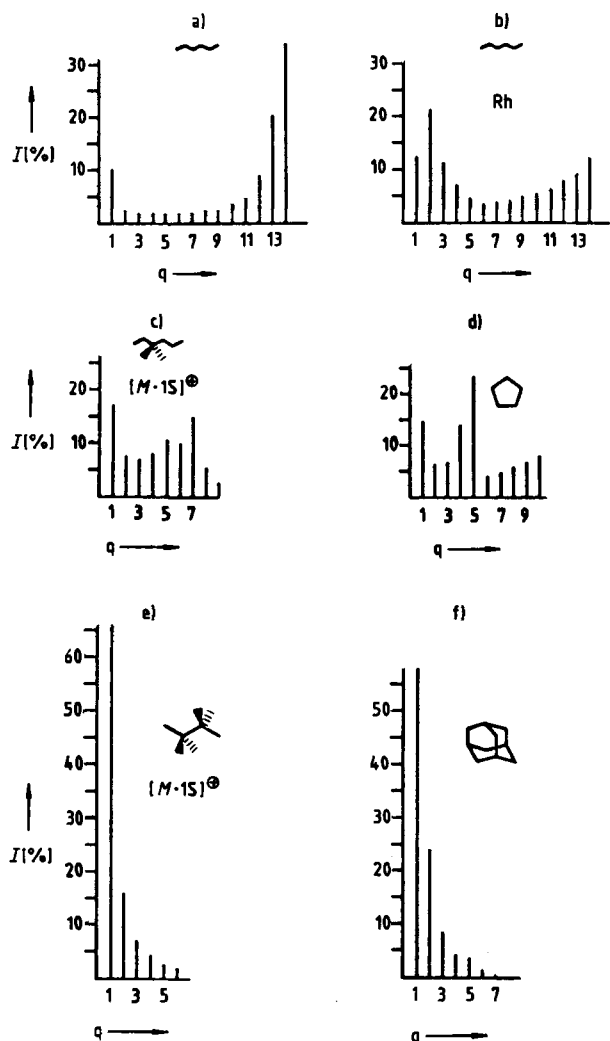


Abb. 4. Repräsentative Isotopenverteilungen ( $M^0$ -Peak) aus H/D-Austauschexperimenten bei geringem Umsatz an Metallkatalysatoren aus den Gruppen 8–10. a) *n*-Hexan, b) *n*-Hexan an Rh, c) 3,3-Dimethylhexan, d) Cyclopentan, e) 2,2,3,3-Tetramethylbutan, f) Adamantan. Die Verteilung b) ist für Rh charakteristisch. *I* = relative Intensität, *q* = Zahl der Deuteriumatome im Kohlenwasserstoff [vgl. Gl. (a)].

merenverteilung mit dominierender Mono- und Perdeuterierung (Abb. 4a)<sup>[17,24,43]</sup>. Diese Austauschselektivität wurde im Detail an Pt-Katalysatoren mit *n*-Hexan und anderen Kohlenwasserstoffen untersucht<sup>[17]</sup>. Durch hochauflösende  $^2\text{H}$ -NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, daß das Deuteriumatom im monodeutierten Hexan bevorzugt in der Methylgruppe lokalisiert ist<sup>[17]</sup>. Diese Zuordnung wurde durch Kontrollexperimente bestätigt, die zeigten, daß die Abnahme der relativen Konzentration des  $\text{D}_1$ -Maximums von *n*-Pentan über *n*-Hexan zu *n*-Heptan mit der abnehmenden Konzentration von Methyl-C-H-Bindungen korreliert<sup>[17]</sup>. Es wurde postuliert, daß die durch Aktivierung primärer C-H-Bindungen gebildeten Oberflächenalkylliganden eher zur direkten reduktiven Eliminierung neigen und nicht die Aktivierung weiterer C-H-Bindungen im Molekül begünstigen, während die durch Aktivierung sekundärer C-H-Bindungen gebildeten Alkyliganden aufgrund größerer sterischer Hinderung zur Aktivierung weiterer C-H-Bindungen neigen<sup>[17]</sup>. Sekundäre Oberflächenalkylliganden werden daher aus sterischen Überlegungen als Initiatoren des mehrfachen H/D-Austauschs, der zur Bildung von poly- und perdeutierten Al-

kanen führt, postuliert<sup>[17]</sup>. Frühere Untersuchungen hatten bereits gezeigt, daß Polydeuterierung von quartären Kohlenstoffzentren blockiert wird<sup>[44]</sup>. Selektive Perdeuterierungsmaxima in Seitenketten mit drei oder mehr benachbarten C-H-Bindungen weisen auf die Bildung von Allylzwischenstufen hin. So wird beim H/D-Austausch an 3,3-Dimethylhexan (Abb. 4c) ein  $\text{D}_7$ -Maximum – Deuterierung in der Propylseitenkette – gefunden, während die Ethylgruppe nur eine statistische Abnahme für  $\text{D}_1$ – $\text{D}_3$  aufweist und in die Methylgruppen nur in geringem Umfang ein einzelnes Deuteriumatom eingebaut wird<sup>[45]</sup>. Die schnelle Umwandlung von Olefin- in Allylzwischenstufen und umgekehrt als der effektivste Mechanismus zur Bildung polydeutierter Alkane<sup>[17]</sup> scheint bestätigt.

Polydeuterierung über quartäre Zentren hinweg bedingt die Bildung metallacyclischer,  $\alpha,\gamma$ - oder  $\alpha,\delta$ -gebundener Zwischenstufen<sup>[46]</sup>. Diese Zwischenstufen scheinen leichter zu entstehen, wenn die zu aktivierenden C-H-Bindungen sekundärer Natur sind<sup>[17]</sup>. In Verbindungen wie 2,2-Dimethylbutan oder 3,3-Dimethylpentan, bei denen die Bildung von Allylzwischenstufen ausgeschlossen ist, wurden auch Hinweise auf die Bildung von Vinylzwischenstufen gefunden<sup>[17]</sup>. Die vermutlich leichte Umwandlung von sich nur durch die Art der Komplexierung ( $\pi$  oder  $\sigma$ ) unterscheidenden Vinyl- in  $\alpha,\alpha,\beta$ -Zwischenstufen (siehe Schema 4) erklärt die direkte Bildung von *trans*-Hydrierprodukten aus Alkinen<sup>[2,14]</sup>. Weitere Hinweise auf Vinylzwischenstufen wurden in mechanistischen Untersuchungen über die Hydrierung von Olefinen erhalten<sup>[47]</sup>.

Die Bedeutung von Olefinzwischenstufen für die Polydeuterierung belegen H/D-Austauschexperimente, bei denen 4-Methyl-2-penten zu *n*-Hexan zugesetzt wurde. Bereits bei extrem niedrigen Olefinkonzentrationen ist ein deutlicher, mit der Olefinkonzentration korrelierender Abfall der *n*-Hexan-Perdeuterierung zu beobachten, während das erhaltene 2-Methylpentan ein klares Perdeuterierungsmaximum aufweist<sup>[17]</sup>. Weitere Hinweise auf Olefinzwischenstufen wurden aus den  $^2\text{H}$ -NMR-Spektren der H/D-Austauschprodukte von Cyclopentan erhalten<sup>[48]</sup>. Die Bedeutung von Olefinzwischenstufen wird auch durch das dominierende  $\text{D}_1$ -Maximum bei zu vernachlässigender Polydeuterierung in Methan, Tetramethylbutan (Abb. 4e) und Adamantan (Abb. 4f) nach dem H/D-Austausch bestätigt<sup>[24]</sup>. Während bei den ersten beiden die Bildung von Olefinzwischenstufen prinzipiell nicht möglich ist, weist das Fehlen von Polydeuterierung in Adamantan auf die Bedeutung der Planarität in Olefinzwischenstufen hin. Für planare Zwischenstufen spricht auch das Dideuterierungsmaximum beim H/D-Austausch an Norbornan<sup>[44]</sup>, in dem Allylzwischenstufen zur Polydeuterierung aufgrund der rigiden Struktur nicht gebildet werden können.

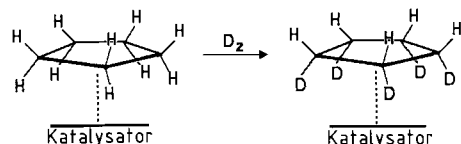
## 6.2. Dideuterierungsmaximum

Eine der chemischen Natur des Katalysators zugeschriebene Selektivität ist das Auftreten von Dideuterierungsmaxima bei H/D-Austauschreaktionen von Alkanen an Rh-Katalysatoren (Abb. 4b).  $^2\text{H}$ -NMR-Untersuchungen deuten auf olefinische statt geminaler Zwischenstufen als Ursache dieser Maxima hin<sup>[24]</sup>. Zur gleichen Aussage kamen *Kemball et al.* in Untersuchungen über den Ursprung des

Dideuterierungsmaximums von Cyclopentan nach Austausch an Ni<sup>[48]</sup> und Rh-Katalysatoren<sup>[49]</sup>. Offensichtlich besteht bei Rh eine besondere „Vorliebe“ für die Bildung von Olefinzwischenstufen. D<sub>2</sub>-Alkane entstehen an Rh-Katalysatoren, abhängig von der Reaktionstemperatur und der Oberflächenstruktur, bevorzugt bei tieferen Temperaturen und niedriger Dispersion des Katalysatormetalls<sup>[24]</sup>. Während bei Alkanen, die keine Olefinzwischenstufen bilden können (Adamantan und Tetramethylbutan), die Aktivierungsbarriere für den H/D-Austausch unabhängig von der Rh-Dispersion ist, zeigen *n*-Alkane an Rh-Folie eine niedrigere Aktivierungsbarriere als an dispergierten Rh-Katalysatoren. Dies wurde als Hinweis auf einen konzentrierten Mechanismus der Aktivierung benachbarter C-H-Bindungen auf energiearmen Rh-Oberflächen (Terrassen?) interpretiert<sup>[24]</sup>.

### 6.3. Semideuterierungsmaximum

Eine weitere Deuterierungselektivität, beobachtbar an den verschiedensten Katalysatormetallen, ist die bevorzugte Semideuterierung von cyclischen Alkanen (Abb. 4d), die von Cyclopentan über Cyclohexan zu Cycloheptan immer weniger ausgeprägt ist<sup>[17,50]</sup>. Diese Semideuterierung wird auf einen bevorzugten Austausch auf der zur Katalysatoroberfläche orientierten Ringseite zurückgeführt (Schema 3)<sup>[51]</sup>.



Schema 3. Modell zum Verständnis der bevorzugten Semideuterierung von Cycloalkanen bei H/D-Austauschreaktionen.

Während der schnelle Austausch auf einer Ringseite durch Olefin-Allyl-Umwandlungen (siehe Abschnitt 6.1) erfolgen kann, muß für den Ring-Flip eine zusätzliche Aktivierungsbarriere bestehen. In der Tat ist eine Zunahme des Anteils an Perdeuterierung bei cyclischen Alkanen mit steigender Temperatur zu beobachten. Als Alternative zu dem bisher diskutierten Mechanismus („roll-over“-Mechanismus<sup>[44]</sup>) wurde einer über Vinylzwischenstufen für die Überleitung der Polydeuterierung auf die andere Ringseite des Cycloalkans vorgeschlagen<sup>[17]</sup>.

### 6.4. Olefin-Deuterierung

Obschon die meisten Eigenarten der Olefin-Deuterierung bereits zusammengefaßt wurden<sup>[2]</sup>, ist es wichtig, darauf hinzuweisen, daß die Deuterierung endständiger Doppelbindungen nicht einfach zur Addition von zwei Deuteriumatomen führt, wie man es nach dem *cis*-Additionsmechanismus erwarten würde. Neben geringeren Anteilen an polydeuterierten Isomeren erhält man gewöhnlich etwa eine 1:2:1-Verteilung der D<sub>1</sub>-, D<sub>2</sub>- und D<sub>3</sub>-Isomere (Abb. 5; ausführlichere Diskussion siehe Abschnitt 8). Da die-

ses Verhältnis weder vom Ausmaß der Umsetzung noch vom Deuteriumpartialdruck beeinflusst wird, müssen sowohl die C-H-Bindungsaktivierung als auch der intermolekulare Wasserstoffaustausch integrale Bestandteile

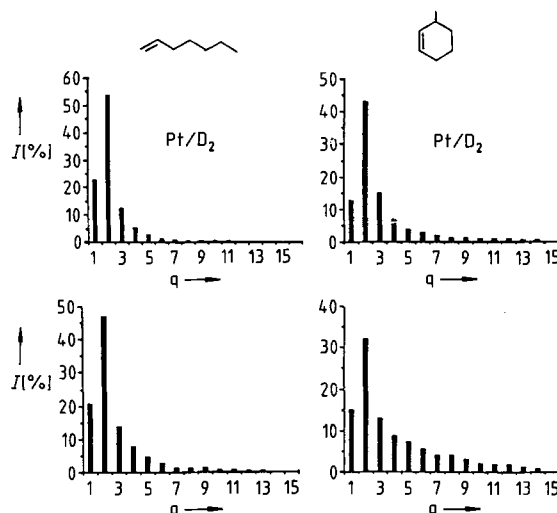


Abb. 5. Isotopenverteilungen der Alkane aus Deuterierungen von 1-Hepten (links) und 3-Methylcyclohexen (rechts). Oben: An Pt-Katalysatoren; unten: mit im Mikrowellenplasmaerzeugten Deuteriumatomen in der Gasphase.

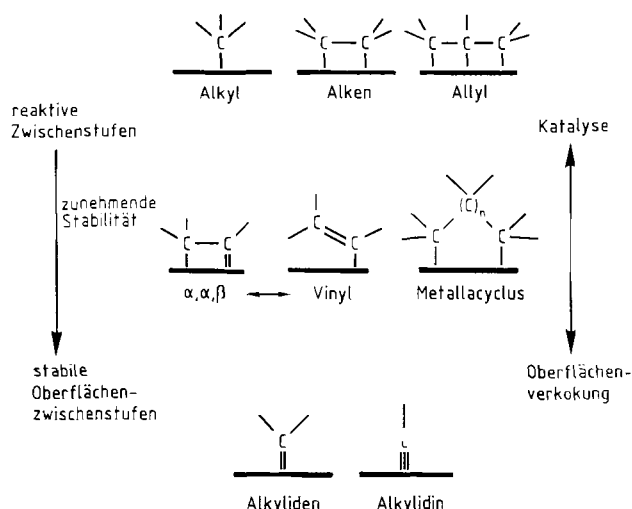
des Hydriermechanismus sein. Durch hochauflösende <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie der Alkane aus Olefin-Deuterierungen wurden Hinweise auf die bevorzugte Aktivierung von Allylpositionen in den Alkenen als Ursache der D<sub>1</sub>- und D<sub>3</sub>-Isomere erhalten; dies stützt die in Abschnitt 6.1 postulierte Bevorzugung von Allyl- gegenüber Vinylzwischenstufen in katalytischen Prozessen<sup>[17]</sup>. Besonders wenn sekundäre C-H-Bindungen zur Verfügung stehen, bilden sich Allylzwischenstufen leichter als Vinylzwischenstufen, wenn auch der Unterschied gering zu sein scheint. Die stabilere C-H-Bindung der Methylgruppe mag die Ursache für den relativ leichten Austausch an der sekundären, vinylicischen C-H-Bindung in Propen sein (bevorzugte Bildung einer Vinyl- oder α,α,β-Zwischenstufe, siehe Schema 4)<sup>[47]</sup>.

### 6.5. Reaktive Zwischenstufen und Zusammenfassung

Oberflächenalkyl-, -olefin- und -allylliganden sind die wichtigsten Zwischenstufen effektiver H/D-Austauschprozesse. Vinylicische und metallacyclische Zwischenstufen bilden sich auch, dominieren aber nur, wenn die Allyl- oder Olefinbildung gehindert ist. Alkyliden- und Alkylidinliganden sind in oberflächenkatalysierten Prozessen unbedeutend, vermutlich wegen der höheren thermodynamischen oder kinetischen Stabilität dieser Zwischenstufen. Schema 4 zeigt die relative Bedeutung dieser oberflächengebundenen Zwischenstufen.

Trotz der umfangreichen Daten, die zum Mechanismus der C-H-Bindungsaktivierung und -aktivierung vorliegen, sind wir immer noch weit vom erforderlichen molekularen Verständnis dieser heterogen katalysierten Reaktionen entfernt. Es gibt bisher weder einen überzeugenden indirekten Nachweis noch eine spektroskopische Identifizierung der in Schema 4 postulierten reaktiven Zwischenstufen der katalytischen Reaktionen. Die einzigen im Detail charakte-





Schema 4. Nach relativer Stabilität geordnete oberflächengebundene Zwischenstufen.

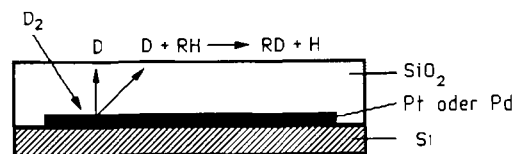
risierten Oberflächenspezies sind Alkyldinliganden, die aber (wie eben erwähnt) als Zwischenstufen des katalytischen Prozesses ausscheiden. Mechanistische Interpretationen sind daher nach wie vor spekulativ; sie wurden in der Vergangenheit in zunehmendem Maße an analoge molekulare Organometallverbindungen angelehnt, bei denen naturgemäß die Betonung auf kovalenten Bindungsverhältnissen liegt. Hierbei werden der Katalysatoroberfläche mehrere Funktionen, so die Aktivierung von C-H- und H-H-Bindungen sowie produktbestimmender Träger der reaktiven Zwischenstufen zu sein, zugeschrieben.

Während z. B. wenig Zweifel an der kationischen Natur der Zwischenstufen in zeolithkatalysierten Reaktionen besteht<sup>[52]</sup>, konnte die Frage nach der radikalischen, ionischen oder kovalenten Natur der Zwischenstufen in metallkatalysierten Reaktionen noch nicht beantwortet werden. Erschwerend mag hier hinzukommen, daß die elektronische Natur der Zwischenstufen nicht mehr eindeutig bestimmt werden kann, wenn diese mit der Bandstruktur der Katalysatoroberfläche in Wechselwirkung stehen. Aufgrund von Berichten über die katalytische Aktivität von Verkockungsschichten<sup>[21]</sup>, von Gold-Filmen auf Platin-Einkristalloberflächen<sup>[53]</sup> und von Spillover-Wasserstoff<sup>[18]</sup> ist die Annahme naheliegend, daß die katalytische Reaktion gar nicht auf die Gegenwart freier Metalloberflächen angewiesen ist.

## 7. Katalyse an Siliciumdioxid-Deckschichten

Um die eigentliche Funktion freier Metalloberflächen in der katalytischen Reaktion zu untersuchen, wurde die katalytische Aktivität von Übergangsmetallfilmen mit und ohne SiO<sub>2</sub>-Deckschichten verglichen<sup>[54,55]</sup>. Es wurde erwartet, daß sich die Katalyse auf der unbedeckten Metalloberfläche deutlich von der auf den abgedeckten Metallfilmen unterscheidet. Es wurde davon ausgegangen, daß D<sub>2</sub> durch dünne Deckschichtfilme diffundieren könne, um dann an dem darunter liegenden Übergangsmetallfilm aktiviert zu werden (Schema 5). Aktiviertes Deuterium (oder allgemein aktivierter Wasserstoff) würde dann in einer Art Spillover-Effekt<sup>[18]</sup> zurück zur Oberfläche diffundieren. Seine Reak-

tivität sollte von der des Wasserstoffs auf einer freien Metalloberfläche unterscheidbar sein. Die Charakterisierung des unterschiedlichen katalytischen Verhaltens der freien und der abgedeckten Metalloberfläche würde eine eindeutige Zuordnung von metallkatalysierten und durch Spillover-Wasserstoff ausgelösten Reaktionen ermöglichen.



Schema 5. Schematischer Aufbau von Schichtkatalysatoren und daran ablaufende Prozesse.

Die Schichtkatalysatoren für diese Untersuchungen wurden durch Aufdampfen von dünnen Filmen auf katalytisch inaktive Siliciumeinkristalloberflächen hergestellt. Während sowohl Pt/Si- als auch SiO<sub>2</sub>/Pt/Si-Filme katalytisch aktiv waren, erwiesen sich in Kontrollexperimenten Pt-freie SiO<sub>2</sub>/Si-Filme als inaktiv. Die Zusammensetzung der Schichtkatalysatoren wurde durch Tiefenprofilspurenanalyse mit Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS), Rutherford-Rückstreuung (RBS) und Auger-Elektronenspektroskopie (AES) untersucht. Alle analytischen Techniken bestätigten übereinstimmend, daß die SiO<sub>2</sub>-Deckschichten einheitlich dick, kontinuierlich und nicht von Pt verunreinigt waren. Nachträgliche Imprägnierung katalytisch inaktiver SiO<sub>2</sub>/Si-Filme mit analytisch leicht erfaßbaren Pt-Konzentrationen von 10<sup>8</sup>-10<sup>14</sup> Pt-Atomen pro cm<sup>2</sup> ergab keine katalytische Aktivität, was analytisch nicht erfaßbare Pt-Konzentrationen als Ursache der katalytischen Aktivität ausschließt<sup>[54]</sup>. Um etwaige Haarrisse oder Poren in den SiO<sub>2</sub>-Schichten, die auch als Erklärungen in Betracht gezogen wurden, nachweisen zu können, wurden mehrere Kontrollexperimente durchgeführt:

1. Eine 19nm-Pt-Schicht wurde so durch ein Fenster auf die Si-Fläche aufgedampft, daß ein schmaler äußerer Rand von unbedecktem Si an allen vier Kanten übrig blieb. Durch Bedampfung der gesamten Fläche einschließlich der Ränder mit SiO<sub>2</sub> wurde eine komplette Abdeckung des Pt-Films sichergestellt. Wegen der gleichen katalytischen Aktivität pro cm<sup>2</sup> Pt der maskierten und der unmaskierten Filme wurde Aktivität aufgrund von reinen Randeffekten ausgeschlossen.
2. Rasterelektronenmikroskopische Bilder der Katalysatoren zeigen keine Risse oder Poren.
3. Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von *n*-Hexan und *n*-Octan sind von der Gegenwart und Dicke der SiO<sub>2</sub>-Deckschicht unabhängig und korrelieren mit dem Dampfdruck und nicht mit Diffusionsgeschwindigkeiten, was auf das Fehlen von Rissen und Poren hinweist.
4. Das nachträgliche Aufdampfen von SiO<sub>2</sub> oder Gold zum Füllen von Rissen und Poren hat keinen Einfluß auf die katalytische Aktivität.
5. SIMS zeigt keinen Anstieg des Kohlenstoffgehalts an der SiO<sub>2</sub>-Pt-Grenzfläche gebrauchter Filme, während sich auf der Oberfläche von Pt-Katalysatoren normalerweise sofort eine Kohlenstoffschicht bildet.

Zusammenfassend kann man sagen, daß es in all diesen Untersuchungen nicht gelang, eindeutige Hinweise auf das Vorhandensein von Rissen oder Poren in der  $\text{SiO}_2$ -Deckschicht als Ursache der katalytischen Aktivität dieser Schichtkatalysatoren zu finden. Daraus wurde geschlossen, daß die katalytische Reaktion auch auf der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche stattfindet. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß H/D-Austauschreaktionen von Alkanen an diesen Schichtkatalysatoren zu den gleichen Isotopenverteilungen führen wie die an der freien Metalloberfläche<sup>[54]</sup>. Auch die Aktivierungsbarrieren sind vergleichbar, während die katalytische Aktivität exponentiell mit der  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke nachläßt. Vergleichbare Katalyse auf überschichteten und freien Pt-Filmen wurde auch bei Hydrierungen und Dehydrierungen von Cyclohexen beobachtet<sup>[55]</sup>.

Obwohl alle Reaktionen und analytischen Daten für eine Katalyse an der äußeren  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche sprachen, war immer noch ein temperaturabhängiges Rißöffnen bei den höheren Reaktionstemperaturen aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Schichten nicht auszuschließen, da die Analysen der Schichtkatalysatoren nicht bei Reaktionstemperatur durchgeführt werden konnten. Zur Untersuchung dieser Möglichkeit wurde die *cis*-Semihydrierung von 2-Hexin ausgewählt, die am selektivsten an Pd-Oberflächen verläuft. Während unter Gasphasenströmungsbedingungen an Pd *cis*-2-Hexen mit über 90% Selektivität gebildet wird, entsteht an mit  $\text{SiO}_2$  abgedeckten Pd-Filmen bei niedriger Temperatur (80°C) nur zu 60% *cis*-2-Hexen. Wird die Temperatur jedoch auf 200°C erhöht, liegt die Selektivität auch mit den  $\text{SiO}_2$ -überdeckten Filmen bei 90%, was auf frei zugängliches Pd und damit auf bei der erhöhten Temperatur geöffnete Risse hindeutet<sup>[56]</sup>. Kontrollexperimente mit den unbedeckten Pd-Filmen zeigten über den gesamten Temperaturbereich eine Selektivität von über 90%. Temperaturabhängige Rißaufweitung kann daher bei höheren Reaktionstemperaturen nicht ausgeschlossen werden und die bei diesen höheren Temperaturen ablaufenden Reaktionen könnten durch direkten Kontakt des Katalysatormetalls mit dem Kohlenwasserstoff ausgelöst werden. Allerdings bestätigt die geringere Selektivität mit dem  $\text{SiO}_2$ -überschichteten Pd-Film bei niedrigen Temperaturen auch, daß die Bildung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen nicht nötig ist, um Katalyse zu erzielen.

## 8. Der Zusammenhang zwischen Reaktionen mit Deuteriumatomen und Katalyse

Wenn also in der Tat das Übergangsmetall nicht direkt mit dem organischen Reaktanten wechselwirkt, dann stimmt nur die nun folgende Erklärung mit den experimentellen Daten aus den in Abschnitt 7 beschriebenen Reaktionen an Schichtkatalysatoren überein. Deuterium- oder Wasserstoffmoleküle diffundieren durch die  $\text{SiO}_2$ -Schicht und werden an der Metallschicht aktiviert (Dissoziation). Die Wasserstoffatome diffundieren dann durch die  $\text{SiO}_2$ -Schicht zurück zur Oberfläche und fungieren dort als die eigentlich aktiven Zentren des Katalysators. Solch eine Interpretation ist nicht ungewöhnlich. Spillover-Wasserstoff auf  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reagiert bekanntlich mit Alkanen und Alkenen<sup>[18]</sup>; dissoziierter Wasserstoff auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$

wandelt Benzol in Cyclohexan um<sup>[57]</sup>. Bereits 1912 hatte *Langmuir* bemerkt, daß auf Glas adsorbierte Wasserstoffatome lange Zeit reaktiv sind<sup>[58]</sup>. Oberflächendiffusion von Deuteriumatomen hat auf  $\text{SiO}_2$  eine Aktivierungsenergie von etwa 15<sup>[59]</sup> oder 25 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[60]</sup>, auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von 28.5 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[61]</sup>; die Adsorptionsenergie auf Quarz wurde zu 12 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt<sup>[62]</sup>. Dies weist auf eine beträchtliche Bindung zwischen der Oberfläche und den Wasserstoffatomen hin. *Chen* und *White* konnten vier Bindungszustände von Spillover-Deuterium auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nachweisen<sup>[63]</sup>. Die aktiven Zentren der Schichtkatalysatoren sind daher sicherlich ähnlich, aber nicht unbedingt identisch mit adsorbierten Wasserstoffatomen auf  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen.

Diese Interpretationen werden durch eine weitere Studie gestützt, in der die Isotopenverteilungen von Kohlenwasserstoffen nach Gasphasen- und Oberflächenreaktionen mit im Mikrowellenplasma erzeugten Deuteriumatomen verglichen werden<sup>[64]</sup>. Mit heterogenen Katalysatoren dominiert bei Alkenen ein Dideuterierungsmaximum (siehe Abb. 5 oben). Die Isotopenverteilungen bei Gasphasenreaktionen von Deuteriumatomen mit mono-, di-, tri- und tetrasubstituierten Olefinen sind identisch mit den Isotopenverteilungen, die bei der Deuterierung der Olefine an Pt-Katalysatoren erhalten werden, während mit Pd ein etwas größerer Anteil an höher deuterierten Alkanen produziert wird<sup>[64]</sup>. Die Daten weisen darauf hin, daß sich reaktive Zwischenstufen in heterogen katalysierten Olefin-Hydrierungen wie Gasphasen-Radikale verhalten; dies stützt die Hypothese über die Unwichtigkeit spezifischer Bindungen der reaktiven Zwischenstufen katalytischer Reaktionen an die Metalloberfläche.

Wenn jedoch gesättigte Alkane mit Deuteriumatomen in der Gasphase reagieren, werden die Polydeuterierungsmaxima, die mit Pt-Katalysatoren erzeugt werden, nicht reproduziert. In allen Fällen ist nur ein Monodeuterierungsmaximum mit statistischem Abfall zu höheren Deuterierungsgraden beobachtbar. Keine Spur des  $\text{D}_{14}$ -Maximums von *n*-Hexan, der  $\text{D}_5$ - und  $\text{D}_{10}$ -Maxima von Cyclopentan oder des  $\text{D}_7$ -Maximums von 3,3-Dimethylhexan (siehe Abb. 4) war in diesen Gasphasenreaktionen nachweisbar. Anscheinend wird eine freie Metalloberfläche oder zumindest eine Oberfläche an sich als Reaktionsort für das Auftreten dieser Maxima benötigt. Das Fehlen des  $\text{D}_5$ -Maximums von Cyclopentan beim H/D-Austausch an hochdispersiertem Pt (Abb. 6b) zeigt bereits an, daß dieses Semideuterierungsmaximum möglicherweise oberflächenstrukturempfindlich ist oder zumindest nur bei Anwesenheit von Metallclustern auftritt. Es nimmt daher eine Sonderstellung unter den Polydeuterierungsmaxima ein. Abbildung 6 illustriert den Einfluß unterschiedlicher Deuteriumaktivierung auf die Isomerenverteilung des Cyclopentans bei geringem Umsatz.

Um diesen Oberflächeneinfluß auf die Produktverteilung zu untersuchen, wurde die Gasphasenreaktion mit den Deuteriumatomen in Gegenwart einer inerten Membran durchgeführt, die den Gasphasenraum zwischen den Deuteriumatomen und dem Kohlenwasserstoff trennte. Es wurde erwartet, daß ein Teil der Deuteriumatome durch die Membran diffundieren und auf der anderen Seite mit dem gesättigten Kohlenwasserstoff unter Bildung der üblichen Poly- oder Perdeuterierungsmaxima reagieren würde.

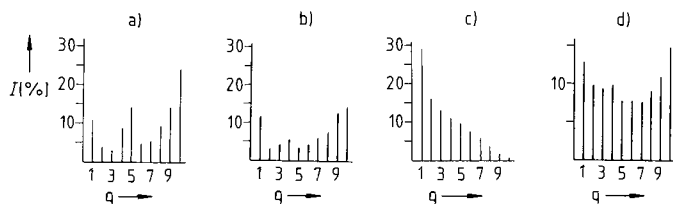


Abb. 6. Isotopenverteilung in Cyclopentan nach dem H/D-Austausch mit Deuterium, das folgendermaßen aktiviert wurde: a) An Pt-Film; b) an hochdispergiertem Pt; c) Mikrowellenplasma in der Gasphase; d) Mikrowellenplasma in der Gasphase in Gegenwart von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Die erwarteten Perdeuterierungsmaxima wurden für Cyclopentan und Cyclohexan erhalten, nachdem eine  $\text{SiO}_2$ -Membran als Oberfläche zwischen den Deuteriumatom- und den Alkan/ $\text{D}_2$ -Strom gesetzt oder einfach inertes Aluminiumoxid in den Gasraum des Gemisches gebracht worden war. Dies bestätigt die Vermutung über die Bedeutung einer Oberfläche als Reaktionsort für das Auftreten von Perdeuterierungsmaxima. Zunehmende Polydeuterierung wurde auch bei H/D-Austauschreaktionen von acyclischen Alkanen in Gegenwart dieser Oberflächen gefunden, jedoch trat kein Perdeuterierungsmaximum auf. Bei Kontrollexperimenten mit abgeschaltetem Plasma war kein Isotopenaustausch nachweisbar. Diese Untersuchungen zeigen, daß die Perdeuterierungsmaxima von Kohlenwasserstoffen keine nützlichen Erkennungszeichen für spezifische Oberflächenzwischenstufen, also für die Art der Wechselwirkung zwischen Katalysatormetalloberflächen und Reaktanten, sind.

## 9. Zusammenfassung und Ausblick

Trotz der Bedeutung katalytischer C-H-Bindungsbildung und -aktivierung fehlt immer noch ihre genaue mechanistische Beschreibung. Aus den hier zusammengefaßten Untersuchungsergebnissen kann man schließen, daß freie Metalloberflächen für die Hydrierung von Olefinen nicht notwendig sind. Die Hauptfunktion der Katalysatormetalle aus den Gruppen 8–10 bei der Katalyse von Wasserstoffreaktionen unter Bildung oder Aktivierung von C-H-Bindungen ist die Aktivierung des Wasserstoffs, während metallspezifische Selektivitäten nur sekundäre Bedeutung haben. Der dissoziierte Wasserstoff auf der Metall- oder Trägeroberfläche scheint daher das „katalytisch aktive Zentrum“ der Reaktion zu sein. Da die Konzentration des dissoziierten Wasserstoffs an der Dissoziationsquelle, den Metallteilchen, am höchsten ist, ist die freie Oberfläche dieser Metallteilchen die effektivste Oberfläche für die Reaktionen. Die Ähnlichkeit der Produktverteilungen aus Gasphasenreaktionen von Deuteriumatomen mit denen aus heterogen katalysierten Reaktionen läßt darauf schließen, daß diese heterogene Katalyse auf der Reaktion von Oberflächen-Radikalen beruht.

Trotz der Komplexität der heterogenen Katalyse ist ihre kontinuierliche Entwicklung von einer empirischen Kunst zu einer verstehbaren und erklärbaren Wissenschaft offensichtlich. Ein sehr wichtiges ungelöstes Problem ist die Entwicklung von Methoden, die die eindeutige Bestimmung der Oberflächenkonzentration an aktiven Zentren

und die Identifizierung und Charakterisierung der echten reaktiven Zwischenstufen des katalytischen Prozesses ermöglichen. Festkörperchemie<sup>[65]</sup> sowie Material- und Oberflächenwissenschaft sind ebenso wichtig für ein besseres Verständnis wie das empirische Wissen der Katalysatorforschung und der Ingenieurwissenschaften und das mechanistische Verständnis der Organischen Chemie. Um die heterogene Katalyse auf molekularer Ebene zu verstehen, ist ein multidisziplinärer Ansatz notwendig, und der weitere Fortschritt in dieser Richtung wird zum großen Teil von der richtigen Kombination der Methoden abhängen.

*Dieser Aufsatz wurde durch die experimentellen Beiträge meiner Doktoranden ermöglicht. Die Untersuchungen über die C-H-Bindungsaktivierung wurden von Carlito B. Lebrilla mit Beiträgen von Gene C. Lau und Susan B. Chettle begonnen. Wichtige Erfolge wurden durch die Arbeiten von Jeffrey M. Cogen, Alan B. McEwen und Judith G. Ulan sowie durch Beiträge von Felizia Etzkorn erzielt. Ich bin dem Enthusiasmus, dem Engagement und den experimentellen Fertigkeiten dieser Mitarbeiter sowie ihrer Bereitschaft zu vielen kreativen Diskussionen zutiefst verpflichtet. Ich danke auch den Materialwissenschaftlern, die als Mitautoren mehrerer unserer Veröffentlichungen genannt sind, für ihre unschätzbaren Beiträge.*

Eingegangen am 18. Januar,  
ergänzte Fassung am 26. Oktober 1988 [A 708]

- [1] H. Pines: *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*, Academic Press, New York 1981; P. N. Rylander: *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press, New York 1967.
- [2] G. C. Bond, P. B. Wells, *Adv. Catal.* 15 (1964) 91.
- [3] S. Siegel, *Adv. Catal.* 16 (1966) 123; J. K. A. Clarke, J. J. Rooney, *ibid.* 25 (1976) 125; F. G. Gault, *Gazz. Chim. Ital.* 109 (1979) 255.
- [4] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken: *Chemische Reaktionstechnik*, Thieme, Stuttgart 1987; J. J. Carberry, *Chem. Eng. Prog.* 84 (1988) Nr. 2, S. 51.
- [5] G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacobs (Hrsg.): *Preparation of Catalysts*, Elsevier, Amsterdam 1983.
- [6] W. F. Maier in P. N. Rylander, H. Greenfield, R. L. Augustine (Hrsg.): *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, New York 1988, S. 211.
- [7] B. R. James: *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-Interscience, New York 1973; A. I. Mikaya, V. G. Zaikin, V. M. Vdovin, *J. Mol. Catal.* 32 (1985) 353.
- [8] M. Hudlicky: *Reductions in Organic Chemistry*, Ellis Horwood, New York 1984; M. Bartók: *Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis*, Wiley, New York 1985.
- [9] M. Ephritikhine, *Nowv. J. Chim.* 10 (1986) 9; M. L. H. Greene, D. O'Hare, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 1897; R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* 85 (1985) 245; J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* 100 (1985) 41; R. B. Bergman, *Science (Washington)* 223 (1984) 902.
- [10] P. Hofmann, H. Heiß, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 395; J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2006.
- [11] a) G. Schmid, N. Klein, *Angew. Chem.* 98 (1986) 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 922; b) G. Schmid, *Chem. Unserer Zeit* 22 (1988) 85.
- [12] T. M. Miller, T. J. McCarthy, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3156; S. Naito, M. Tanimoto, *J. Catal.* 102 (1986) 377.
- [13] J. M. Cogen, W. F. Maier, *Langmuir* 3 (1987) 830.
- [14] J. G. Ulan, W. F. Maier, *J. Mol. Catal.*, im Druck.
- [15] A. S. Hussey, G. W. Keulks, G. P. Nowack, R. H. Baker, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 610.
- [16] G. Georgiades, V. A. Self, P. A. Sermon, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1042; S. B. Sharma, J. McClay, D. Böcker, R. D. Gonzales, *10th North Am. Meet. Catal. Soc.* 1987.
- [17] C. B. Lebrilla, W. F. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1606.
- [18] W. C. Conner, Jr., G. M. Pajonk, S. J. Teichner, *Adv. Catal.* 34 (1986) 1.
- [19] O. Beek, *Discuss. Faraday Soc.* 8 (1950) 118.
- [20] T. Hattori, R. L. Burwell, Jr., *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 241; A. Takeuchi, J. R. Katzer, *J. Catal.* 82 (1983) 351.
- [21] S. M. Davis, F. Zaera, G. A. Somorjai, *J. Catal.* 77 (1982) 439.
- [22] S. M. Davis, G. A. Somorjai, *J. Catal.* 65 (1980) 78.
- [23] T. P. Beebe, J. T. Yates, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 663.

- [24] J. M. Cogen, W. F. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7752.
- [25] J. J. Rooney, *J. Mol. Catal.* 31 (1985) 147.
- [26] G. A. Somorjai: *Chemistry in Two Dimensions*, Cornell University Press, New York 1981.
- [27] B. Poelsema, L. S. Brown, K. Lenz, L. K. Verheij, G. Comsa, *Surf. Sci.* 171 (1986) L395; K. Lenz, *Ber. KFA Jülich* 1987, Nr. 2141.
- [28] J. G. Ulan, W. F. Maier, D. A. Smith, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 3132.
- [29] M. J. Yacamán, A. Gómez, *Appl. Surf. Sci.* 19 (1984) 348; P. J. F. Harris, *Surf. Sci.* 185 (1987) L459.
- [30] R. Van Hardeveld, A. Van Montfoort, *Surf. Sci.* 4 (1966) 396; O. M. Poltorak, V. S. Boronin, *Russ. J. Phys. Chem.* 40 (1966) 1437.
- [31] R. Christoph, M. Baerns, *Chem. Ing. Tech.* 57 (1985) 775; R. D. Kelley, G. A. Candela, T. E. Madey, D. E. Newbury, R. R. Schehl, *J. Catal.* 80 (1983) 235.
- [32] W. F. Maier, S. J. Chettle, R. S. Rai, G. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2608.
- [33] J. G. Ulan, W. F. Maier, R. S. Rai, G. Thomas, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 3126.
- [34] M. Boudart, *Adv. Catal.* 20 (1969) 153; A. Frennet, G. Lienard, L. Degols, A. Crucq, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 88 (1979) 621; W. H. Manogue, J. R. Katzer, *J. Catal.* 32 (1974) 166; G. A. Somorjai, J. Carrazza, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25 (1986) 63.
- [35] M. Boudart, G. Djéga-Mariadassou: *Cinetique des Réactions en Catalyse Hétérogène*, Masson, Paris 1982; M. Boudart, *J. Mol. Catal.* 30 (1985) 27.
- [36] a) H. H. Kung, R. J. Pellet, R. L. Burwell, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5603; b) E. Rorris, J. B. Butt, R. L. Burwell, Jr., J. B. Cohen, *Proc. 8th Int. Cong. Catal. Vol. 4* (Berlin 1984), S. 321.
- [37] a) J. P. Boitiaux, J. Cosyns, S. Vasudevan, *Appl. Catal.* 6 (1983) 41; b) F. Notheisz, M. Bartok, D. Ostgard, G. V. Smith, *J. Catal.* 101 (1986) 212.
- [38] E. Segal, R. J. Madon, M. Boudart, *J. Catal.* 52 (1978) 45; E. E. Gonzo, M. Boudart, *ibid.* 52 (1978) 462.
- [39] A. Wieckowski, S. D. Rosasco, G. N. Salaita, A. Hubbard, B. E. Bent, F. Zaera, D. Godbey, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5910; F. Zaera, G. A. Somorjai, *ibid.* 106 (1984) 2288.
- [40] S. M. Davis, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 1545.
- [41] H. Conrad, G. Ertl, E. E. Latta, *Surf. Sci.* 41 (1974) 435.
- [42] C. Kemball, *Adv. Catal.* 11 (1959) 223; P. H. Emmet, *Catal. Rev.* 7 (1972) 1; R. L. Burwell, Jr., *ibid.* 7 (1972) 25; J. R. Anderson, *Rev. Pure Appl. Chem.* 7 (1957) 165.
- [43] F. G. Gault, C. Kemball, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 178; J. A. Oliver, C. Kemball, R. Brown, E. W. Jamieson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 81 (1985) 1871; M. A. Long, R. B. Moyes, P. B. Wells, J. L. Garnett, *J. Catal.* 52 (1978) 206; R. S. Dowie, D. A. Whan, C. Kemball, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 68 (1973) 2150.
- [44] R. L. Burwell, Jr., *Acc. Chem. Res.* 2 (1969) 289.
- [45] A. B. McEwen, W. F. Maier, D. A. Smith, *10th Symp. North Am. Catal. Conf.* 1987, 823.
- [46] C. Kemball, R. Brown, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 771.
- [47] V. Mints-Eya, L. Hilaire, A. Choplin, R. Touroude, F. G. Gault, *J. Catal.* 82 (1983) 267; S. Naito, M. Tanimoto, *ibid.* 102 (1986) 377.
- [48] R. Brown, C. Kemball, *J. Catal.* 104 (1987) 480.
- [49] A. C. Faro, C. Kemball, *J. Chem. Res. Miniprint* 1982, 3721; *ibid.* 1984, 3208.
- [50] J. R. Anderson, C. Kemball, *Proc. R. Soc. London A* 226 (1954) 472.
- [51] R. L. Burwell, Jr., B. K. C. Shim, H. C. Rowlinson, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 5142; Y. Inoue, J. M. Herrmann, H. Schmidt, R. L. Burwell, Jr., J. B. Butt, J. B. Cohen, *J. Catal.* 53 (1978) 401.
- [52] G. C. Lau, W. F. Maier, *Langmuir* 3 (1987) 164.
- [53] J. W. A. Sachtler, M. A. VanHove, J. P. Biberan, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 1601.
- [54] A. B. McEwen, W. F. Maier, R. H. Fleming, S. M. Baumann, *Nature (London)* 329 (1987) 531; A. B. McEwen, *Dissertation*, University of California, Berkeley, USA 1987.
- [55] J. M. Cogen, K. Ezaz-Nikpay, R. H. Fleming, S. M. Baumann, W. F. Maier, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1182.
- [56] J. M. Cogen, W. F. Maier, *Appl. Catal.*, im Druck.
- [57] P. Antonucci, N. van Truong, N. Giordano, R. Maggiore, *J. Catal.* 75 (1982) 140.
- [58] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 34 (1912) 1310.
- [59] T. Fleisch, R. Abermann, *J. Catal.* 50 (1977) 268.
- [60] N. E. Lobashina, N. N. Savvin, I. A. Myasnikov, *Kinet. Katal.* 25 (1984) 420; *ibid.* 24 (1983) 634.
- [61] R. Kramer, M. Andre, *J. Catal.* 58 (1979) 287.
- [62] G. Blyth, A. A. Clifford, P. Gray, J. I. Waddicor, *Int. J. Chem. Kinet.* 18 (1986) 861.
- [63] H.-W. Chen, J. M. White, *J. Mol. Catal.* 35 (1986) 355.
- [64] A. B. McEwen, F. A. Etzkorn, W. F. Maier, *Chimia* 41 (1987) 293.
- [65] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1673.